

研究内容及び成果の詳細

本研究では、ゴムの加硫反応時の何らかの物性の変化を THz 分光及び電氣的計測により検出を試み、加硫反応についてより詳細に論じることを可能とすることを目的として実験を行った。

【実験装置】

(1) 電気計測

電気計測においては、Fig. 1 に示すようなシステムを用いた。サンプルを温度 150°C、圧力 10 MPa においてモールドに挟み加硫反応させ、この時の電流と電気インピーダンスを LCR メーターにて計測した。データは、PC とデータロガーに記録した。

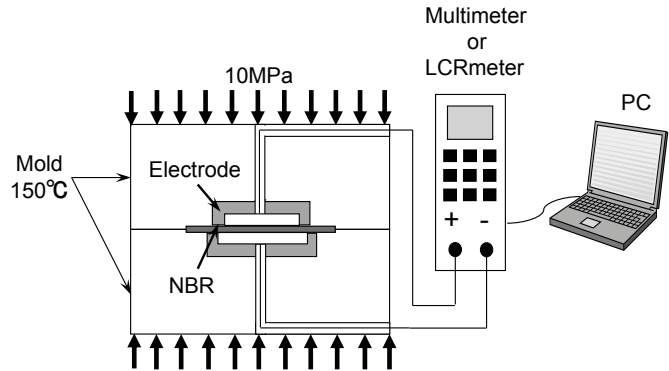


Figure 1. Experimental setup for electrical measurements.

(2) THz 分光計測

THz 分光計測に於いては、Fig. 2 に示す THz 時間領域分光 (THz-TDS) システムを用いて行った。フェムト秒ファイバーレーザーを基本波とし、これをビームスプリッターにて 2 つに分け、1 つを THz 光発生用の光伝導 (PC) スイッチ素子へ、もう一方を THz 検出用の PC スイッチ素子へ導く。この PC スイッチ素子へ導くレーザー光を遅延させることで、THz 光の実時間は系を計測する仕組みとなっている。THz 光は水蒸気による吸収の影響が大きいため、計測中は光路周辺部を乾燥窒素により置換する。計測データは、ロックインアンプを通して PC に記録される。

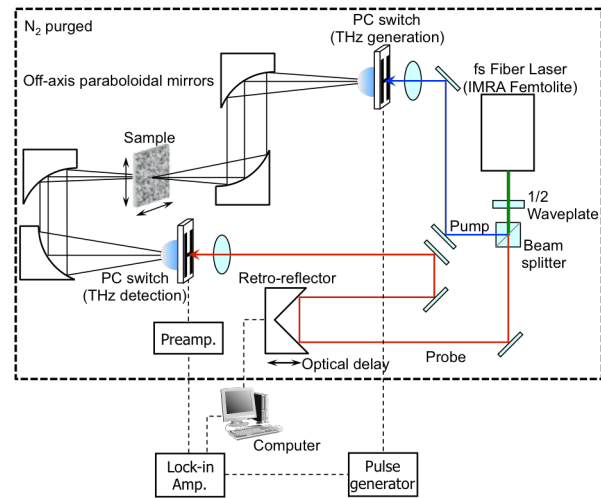


Figure 2. THz-TDS system.

【サンプル】

本研究では、ゴム内部の系を単純化し、また、電気計測時の過電流の防止、THz 計測時の THz 吸収増大の抑制のため、フィルターであるカーボンブラック (CB) を配合し

ないサンプルを用いた。電気計測においては比較的大きな電流の流れる NBR の混合ゴムを作成し、加硫反応しながら電氣的パラメータの計測を行った。THz 分光計測においては、THz 吸収の比較的小さな SBR の混合ゴムを作成し、所定の時間、加硫反応させた試料を複数個用意し、THz-TDS 計測した。それぞれのサンプルは以下の Table 1, 2 に示す配合のものを用いたが、加硫反応の影響を判断するために、加硫反応が可能なサンプル (サンプル A, C) と加硫反応が原理的に起こらないサンプル (サンプル B, D) をそれぞれ用意した。

Table 1 Sample for electric measurements

Sample A		Sample B	
NBR	100 phr	NBR	100 phr
CB	0 phr	CB	0 phr
stearic acid	1 phr	stearic acid	1 phr
ZnO	5 phr	ZnO	5 phr
S	1 phr	S	0 phr
CBS	1 phr	CBS	0 phr
TMTD	1 phr	TMTD	0 phr

Table 2 Samples for THz measurements

Sample C		Sample D	
SBR	100 phr	SBR	100 phr
CB	0 phr	CB	0 phr
stearic acid	1 phr	stearic acid	1 phr
ZnO	5 phr	ZnO	5 phr
S	1 phr	S	0 phr
CBS	1 phr	CBS	0 phr
TMTD	1 phr	TMTD	0 phr

【実験結果】

(1) 電気計測[1-3]

実験ではまず、サンプル A を用いて加硫反応を生じさせ、電流及び電気インピーダンスにより評価が可能であるかを試みた。その結果を Fig. 3 に示す[1-3]が加硫反

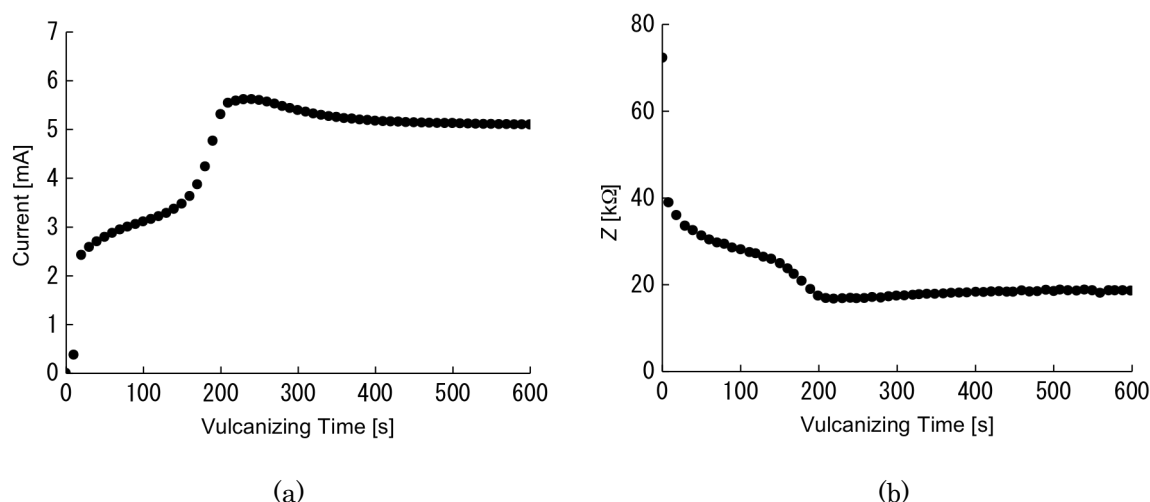


Figure 3. Temporal variation of electrical parameter during vulcanization, (a) alternate current, and (b) electrical impedance.

応が進むにつれて、電流もインピーダンスも変化しているのがよく分かる。そこで、次に従来の加硫評価法であるトルク計測と網目鎖濃度との比較を行った。結果を Fig. 4 に示す[2, 3]。この図から分かるように、トルク曲線、網目鎖曲線の変曲点の存在する 100~200 s 付近にインピーダンス曲線も同様に変曲点が存在し、また 200 s 以

降は全ての曲線に於いてほぼ一定になるなど、非常に高い相関があることが見て取れる。

次に、これらの曲線が本当に加硫反応由来のものであるのを確認するために、サンプル A とサンプル B、それに加えて NBR の生ゴムを使って、加熱圧縮を行いながらインピーダンス計測を行った。結果を Fig. 5 に示す [2, 3] が、NBR 生ゴムはインピーダンス 100 k Ω 以上のままであるのに対し、サンプル A, B は半分以下のインピーダンス値となっていることが分かる。更に、加硫反応が生じるサンプル A では、Fig. 4 と同様な独特な変曲点が生じ、加硫反応が原理的に起こらないサンプル B の曲線とは大きく異なることがよく分かる。電気計測に於いては、この変曲点が加硫反応を生じている印であるとの結論に達した。

本電気計測が、加硫反応評価に利用できる可能性を示すことができたため、次に、スコーチの検出を試みた。結果のグラフは割愛するが、混合ゴムの保管条件（室温保管、暗冷所保管）により、Fig. 3 (b) のようなインピーダンス曲線の保管期間に伴う変化が大きく異なることが明らかとなった。本手法は、ゴム製造に有害とされるスコーチ評価にも有用である可能性が高い [2, 3]。

(2) THz 分光計測 [4, 5]

THz 分光により、ゴム中の加硫反応が評価可能であるかを、サンプル C とサンプル D を用いて、THz 吸収スペクトルの変化を比較した。結果を Fig. 6 に示す [4]。加硫反応が生じないサンプル D (Fig. 6 (b)) では、加熱圧縮時間と THz 吸収スペクトルとの間に強い相関は見られないのに対し、サンプル C (Fig. 6 (a)) は時間と共に THz 吸収が低下している様子が見られる。

この結果から、THz 分光により加硫反応が評価できる可能性が示されたため、続

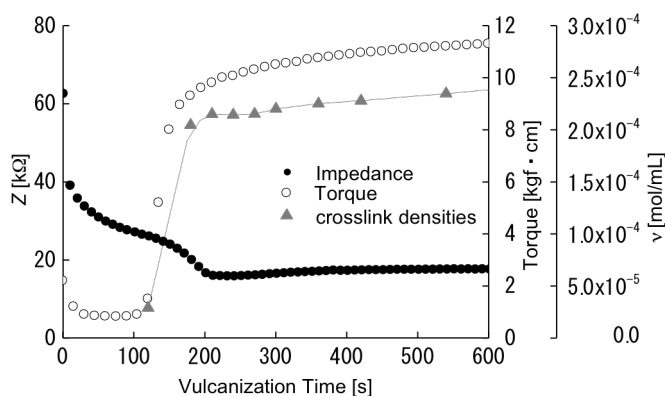


Figure 4. Comparison between the impedance curve, and the crosslink densities and torques curves.

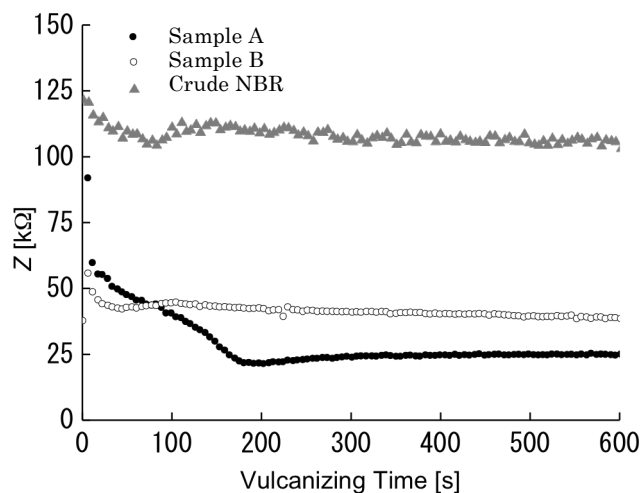
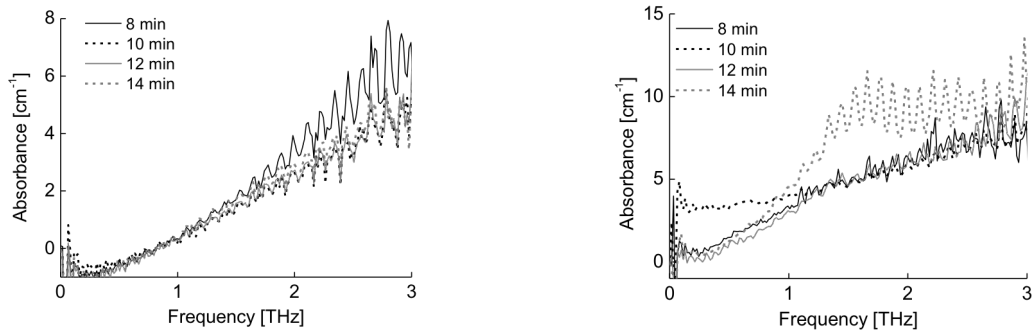


Figure 5. Temporal variations of impedance values for three different samples.



(a) THz spectra of the sample C with S.

(b) THz spectra of the sample D without S.

Figure 6 Comparison of the THz absorbance spectra between the samples with/without S. The parameter was the vulcanization time.

いて、イメージング処理を行った。サンプル C について 3 mm×3 mm の範囲を 9 点計測し、THz 吸収の大きさを濃淡で示してイメージングを行った。結果を Fig. 7 に示す[4]。加硫反応が進むと共に、THz 吸収がサンプル全体で低下していく様子がよく分かる。なお、この分布の様子を評価するに、濃淡を表す数値の標準偏差を用いれば、効率よく評価できることも明らかとなった[5]。

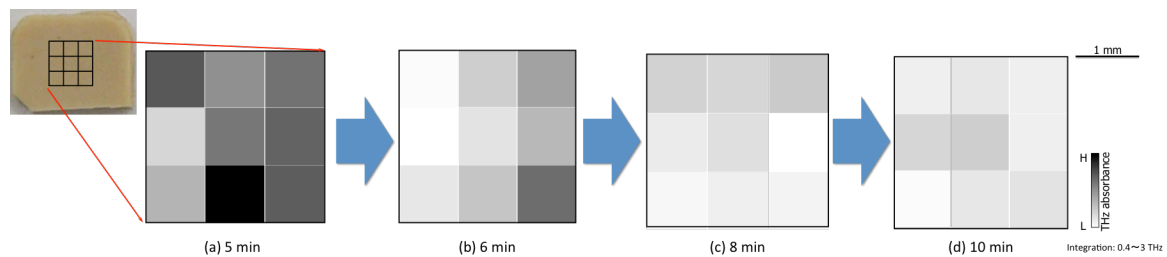


Figure 7 THz absorbance imaging of vulcanization. (a) 5 min, (b) 6 min, (c) 8 min, and (d) 10 min of the vulcanization time, respectively.

【考察】

電気計測、THz 分光計測、ともに加硫反応の進展に伴い、何らかの特性変化があることを検出できることを示すことができた。これら 2 種類の計測により得られた変化が何を示すのかについて検討してみると、ともに、加硫反応に伴う網目構造に起因した変化である可能性が高いと考えられる。電気計測に関して、加硫反応に伴い成長するゴム内の網目構造は、一種の電気回路の配線であると考えれば、反応時間に伴いインピーダンス（電気抵抗に相当）が低下し、電流値が大きくなることの説明は容易に付く。一方、THz 分光による、加硫反応に伴う THz 吸収の低下（THz 透過率の増大）については、一見説明が難しいように見えるが、以下のように考えるとある程度の説明は付けることができる。すなわち、加硫反応に伴い成長する網目構造の網目の

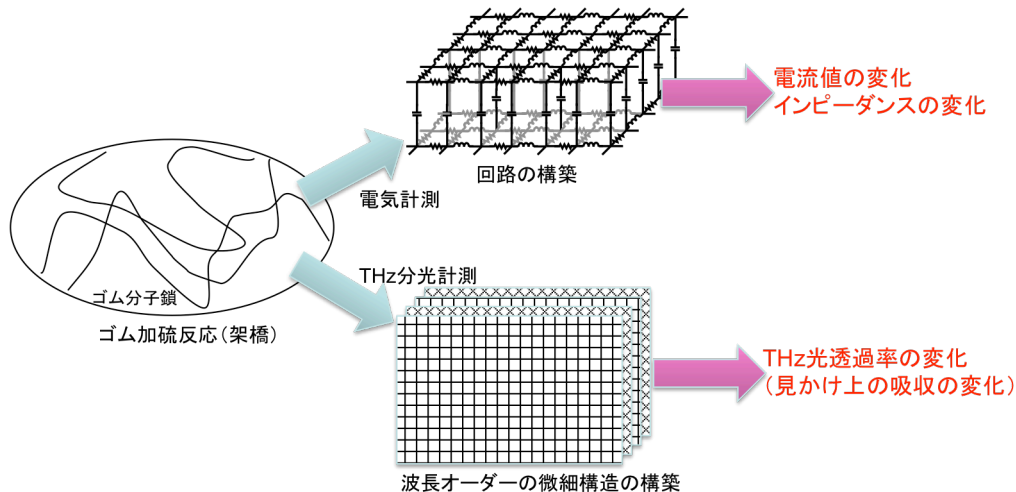


Figure 8 Hypothesis deduced from the experimental results in this study.

感覚が THz 光の波長と同程度の大きさを有しており、そのために電磁波である THz 光と、この網目構造との間で、波の干渉効果が発生し、そのために一見透過率が低下するように思われる網目構造の成長が、逆に THz 光の等価の増大に結びついている、と考えられる。以上の説を模式的に示した図が Fig. 8 であるが、実際に、THz 光の波長オーダーの大きさを有するネットワーク構造のアグロメレートがゴム内に存在することも報告されており、また、THz 領域における光学フィルターには、このような干渉効果に基づくものが製品化されていることを考慮すると、この説については慎重に吟味する必要があると考えている。

【まとめ】

今回の研究により、CB を含まないサンプルについては、THz 分光による加硫反応時の変化を計測し、徐々に THz 吸収が低下する様子が観察された。一方、電気計測に於いては、電流およびインピーダンスが加硫反応の進展に伴い変化し、また、従来の評価法であるトルク計測や網目鎖密度の評価との相関が確認できた。つまり、電気計測によっても、THz 計測によっても、加硫反応によるゴムの状態変化を評価可能であることを示すことができた。今後の課題としては、

- (1) 同一のサンプルによる THz および電気計測による評価、
- (2) CB 配合のサンプルによる評価、
- (3) THz 吸収低下の要因の検討、

以上の三つが挙げられる。

(1) については、今回の研究では、同じ時に練られたサンプルでないため、本研究結果を再確認する意味から必要と考えられ、現在実験を進めているところである。(2) については、今回の研究では、電流の大きさを制限、あるいは THz の見かけの吸収

を小さくするために、CB を配合しないサンプルを用いたが、CB による何らかの加硫反応への寄与についても正確に評価するために、CB 配合のサンプルについても評価が必要と考えており、こちらについても実験の準備を進めている。さらに、(3) の THz 吸収の低下が、加硫反応進展に伴い生じる点については、現時点に於いてはその原因については推測の域を出ないが、加硫反応に伴う網目鎖と THz 光との光の干渉効果も一つの要因として考えられる。こちらについては、詳細な理論的な考察も必要である。これらの 3 つの課題が明らかになれば、等価電気回路を求めることで、より詳細に加硫反応について論じることが可能になると考えられる。

参考文献

- 1) 「ゴムの加硫時における電気物性測定」、見良津、税田、平川、権藤、渡邊、森、P-7、2012 年日本ゴム協会 2012 年年次大会研究発表会。
- 2) “Changes of Electric Characteristics of Rubber Compounds during Vulcanization Reaction”, R. Miratsu, Y. Hirakawa, T. Gondoh, K. Watanabe, T. Mori, The 2012 International Symposium on Technology for Sustainability (ISTS2012), pp. 35-38 (PID22) (2012).
- 3) “Temporal measurements of electric impedance of rubber during vulcanization”, R. Miratsu, Y. Hirakawa, T. Gondoh, K. Watanabe, T. Mori, The 3rd Thailand-Japan Rubber Symposium, pp. 78-79 (B-10) (2013).
- 4) “Visualization of Progress of Vulcanization Reaction in Rubbers by Terahertz Time-domain Spectroscopy”, T. Eguchi, Y. Hirakawa, Y. Saita, T. Gondoh, T. Mori, M. Tonouchi, H. Ohtake, T. Hirosumi, Extended Abstracts of International Workshop on Optical Terahertz Science and Technology 2013 (OTST 2013), Kyoto, Th2-01 (2013).
- 5) “Distribution Variation of Carbon Black in Tensile-Tested Rubbers Estimated by Terahertz Time-Domain Spectroscopy”, Y. Hirakawa, Y. Ohno, T. Gondoh, T. Mori, T. Noguchi, M. Tonouchi, H. Ohtake, T. Hirosumi, Technical Digest of the 10th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR 2013), Kyoto, WPC-7 (2013).